Beiträge zur chemischen Zersetzung der Silikate und Silikatgemenge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

einer hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

am 14. December 1892

von

Richard Schultze,

Apotheker aus Salzwedel.

München 1893.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Beiträge zur chemischen Zersetzung der Silikate und Silikatgemenge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

einer hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

am 14. December 1892

von

Richard Schultze,

Apotheker aus Salzwedel.

München 1893.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Seinem hochverehrten Lehrchef

Herrn Dr. Baetcke

Apothekenbesitzer

Berlin

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0229

Silikate und Silikatgemenge, welche in ausserordentlicher Verbreitung in der Natur vorkommen, sind für den Analytiker eine der schwierigsten und langwierigsten Aufgaben, da bei der grossen Verschiedenheit, sowohl in der Zusammensetzung, wie in der Krystallisation, die Ausführung der Analyse ganz verschieden ist.

Man unterscheidet:

I. Hydrosilikate, mit 20% und mehr Wasser.

II. Silikate, mit geringeren Wassermengen, welches als Konstitutionswasser betrachtet werden kann.

Je nachdem nun eins dieser Silikate vorliegt, sind bisher folgende Aufschliessungsmethoden angewendet worden.

1. Viele der Hydrosilikate, Zeolithe und Osteolithe, ferner viele Schlacken und alle in Wasser löslichen Silikate sind durch concentrierte Salzsäure zersetzbar; einige andere Silikate werden auch nach heftigem Glühen in feingepulvertem Zustand durch concentrierte Salzsäure zerlegbar.

Das feingepulverte Silikat wird mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Kieselsäure gallertartig abgeschieden ist, dann dampft man zwei bis dreimal zur Trockne ein und lässt zwei Stunden bei 130° C. im Trockenschrank stehen, um alle Salzsäure zu entfernen und dadurch die Kieselsäure unlöslich

zu machen. Darauf befeuchtet man den Rückstand mit Salzsäure und erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, um die basischen Verbindungen wieder in Lösung zu bringen, fügt dann Wasser hinzu und filtriert von der abgeschiedenen Kieselsäure ab.

2. Durch conc. Salzsäure nicht zersetzbare Silikate werden leicht aufgeschlossen durch Schmelzen mit einem molekularen Gemenge von Kalium- und Natrium-Karbonat. Hierher gehören Feldspath, Glimmer, Basalte, Quarze, dabei geben Eisen und Aluminium die Oxyde, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium die Karbonate; man löst die Schmelze in Wasser, fügt Salzsäure hinzu, verdampft zur Trockne und verfährt, wie bei 1. angegeben.

3. Silikate, die durch Flusssäure nicht aufgeschlossen werden, welche weiter unten erwähnt ist, wie Beryll, Zirkon, werden durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium zersetzt. Die Alkalien können dabei nicht bestimmt werden. (Marignac, Gibbs, Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 399.)

4. Auch durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali bei Abwesenheit von Alkalien, oder nach Clarke (Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 463) durch Schmelzen von 1 Theil Silikat mit 3 Theilen Fluornatrium und 12 Theilen saurem schwefelsaurem Kali wird das Silikat aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden.

Zur Bestimmung der Alkalien lassen sich diese Methoden nicht anwenden, da der Aufschluss selbst mit Hilfe von Alkalien stattfindet, man muss sich also

5. alkalifreier Verbindungen bedienen, die imstande sind, die Silikate zu zerlegen und zwar geschieht dies

a) mit wässriger Flusssäure. Das feingepulverte Silikat wird im Platintiegel mit Flusssäure wiederholt abgedampft, dann fügt man soviel Schwefelsäure hinzu, um alle Basen in Sulfate zu verwandeln und erhitzt dann stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure wieder entfernt ist. Darauf nimmt man mit conc. Salzsäure auf, lässt eine Stunde stehen und verdünnt dann mit Wasser.

b) mit gasförmiger Flusssäure. Das feingepulverte Silikat wird in einer Platinschale in dünner Schicht mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet. Die Schale wird sodann auf einen Dreifuss von Blei in eine Bleibüchse gestellt, in der man kurz vorher Flussspath und conc. Schwefelsäure zu einem Brei angerührt hat. Die Büchse wird mit einem Bleideckel verschlossen, die Fuge mit Gyps ausgestrichen und acht Tage bei mässiger Wärme stehen lassen. Nach vollendeter Zersetzung fügt man conc. Schwefelsäure hinzu und verfährt weiter, wie bei a. (Saint-Claire, Kuhlmann, Deville Compt. rend. 58, 545) erhitzen das Silikat im Platinschiff in geneigter Platinröhre mit trockenem Fluorwasserstoff. Die Röhre ist abwärts gebogen und taucht in Wasser, dies nimmt die flüchtigen Fluorverbindungen auf, die nicht flüchtigen verbleiben in der Röhre.

c) mit Fluorammonium. Dieser Aufschluss geschieht in derselben Weise, wie mit wässriger Flusssäure.

d) auch durch Schmelzen mit der vierfachen Menge Baryumcarbonat oder Hydroxyd über dem Gebläse oder im Hempel'schen Glühofen können die Alkalien bestimmt werden. Die Schmelze wird in Wasser ge-

löst, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon wiederholt eingedampft und endlich wieder mit Wasser aufgenommen. Die Alkalien sind darin als Karbonate enthalten, jedoch ist die Bestimmung nicht vollkommen genau, da immer etwas Alkali an Baryt gebunden zurückbleibt. An Stelle des Baryt kann auch Kalk verwendet werden.

Bei allen diesen Methoden ist die Alkalibestimmung neben den anderen Bestandteilen des Silikats in derselben Analyse nur bei den durch Salzsäure aufschliessbaren Silikaten möglich, ausgenommen bei der von Saint-Claire angegebenen Methode, die aber wegen des hohen Preises des Platins wenig praktisch und daher auch gar nicht im Gebrauch ist. Man ist also gezwungen die Bestimmung der Alkalien in einer besonderen Analyse nach einer der unter 5. angegebenen Methoden auszuführen. Da nun das Arbeiten mit Flusssäure manche Schattenseiten hat, und die Analyse der meisten Silikate durch die Bestimmung der Alkalien sehr zeitraubend wird, so hat schon Alexander Mitscherlich Versuche angestellt, die Bestimmung sämmtlicher Bestandteile eines Silikats in einer Analyse auszuführen. Er erhitzte zu diesem Zwecke das feingepulverte und gebeutelte Mineral mit 25 procentiger Salzsäure oder einem Gemisch von 3 Theilen conc. Schwefelsäure und 1 Theil Wasser in zugeschmolzenen Röhren aus schwerschmelzbarem böhmischen Glase zwei Stunden auf 210°, indem er die Glasröhre in ein Flintenrohr einschloss und dieses in ein Metallbad legte. Seine Versuche, die im Journal f. pract. Chemie 81, 108. 83, 455, veröffentlicht sind, gaben folgende Resultate.

Alaunstein von Tolfa mit 38,5 procentiger Salzsäure gekocht wurde nicht zersetzt, aber im zugeschmolzenen Glasrohr eingeschlossen und eine Stunde auf 100° erhitzt, zersetzte er sich zum Teil. Versuche, die bei höheren Temperaturen angestellt wurden, scheiterten am Zertrümmern der Glasröhren.

Alaunstein mit einem Gemisch von einem Teil Schwefelsäure und einem Teil Wasser gekocht, löst sich gar nicht, aber im Glasrohr eingeschlossen und eine Stunde bei 210° erhitzt, wird völlig gelöst.

Derselbe wurde völlig gelöst, als man ihn mit gewöhnlicher Salzsäure im Glasrohr einschloss und 2 Stunden auf 200° erhitzte; die Lösung also nur durch die hohe Temperatur und nicht durch die Concentration bewirkt.

Korund aus Biella in Piemont mit 8 Teile Schwefelsäure und 3 Teile Wasser im zugeschmolzenen Glasrohr eine Stunde auf 210° erhitzt gab eine lösliche Verbindung. Turmalin, Hornblende und Glimmer mit 2 Teile Wasser und 6 Teile Schwefelsäure 2 Stunden in derselben Weise behandelt ergab, dass Glimmer und Hornblende völlig zersetzt waren, Turmalin bis auf einen kleinen Rest. Ebenso wurden weiter noch behandelt und teils völlig, teils unter Zurücklassung eines kleinen Restes zerlegt: Spinell (roter von Ceylon), Chromeisenstein, Hercinit (Ronsberg), Ceylonit (Annily), Antomolit (Tahlum), Tantalit, Titaneisen, Diopsit (Schweden), Asbest, thonerdehaltiger Augit, Spodumen, thonerdehaltige Hornblende, Pyrop (Meronitz in Böhmen), Talk, Chlorit, Beryll, Oligoklas, (Ytterby Schweden), Petalit, Cordierit.

Alle diese Versuche wurden im Metallbade (Journal f. pract. Chem. 83, 489. Zeitsch. f. anal. Chem. 1, 55.) ausgeführt. Dasselbe besteht aus einem eisernen Kastenofen, in dem getrennt durch Scheidewände vier Flintenröhre liegen, letztere sind an einem Ende geschlossen. Der Ofen wird durch eine Reihe Gasbrenner bis zur gewünschten Temperatur erhitzt, die ein oben im Kasten befindliches Thermometer anzeigt. Das Ganze befindet sich wegen der häufig stattfindenden Explosionen in einem Holzhäuschen etwas abseits der übrigen Arbeitsräume. Das Häuschen hatte auf der einen Seite eine dicke Glasscheibe, um die Temperatur ablesen zu können und ausserdem befand sich aussen noch der Gashahn um die Flammen zu regulieren. Zur Ausführung der Analyse wurde die Glasröhre in das Flintenrohr gelegt und dieses mit einem Kork verschlossen.

Ein anderer Versuch von P. Jannasch ist in den Berichten der chem. Gesellschaft 1891 I. 273 enthalten. In ein unten geschlossenes Platinrohr von 57,5 Gr. Gewicht giebt man das feingepulverte Silikat und fügt 10 ccm. einer Mischung von 4 Volumina Salzsäure und 1 Volumen Wasser hinzu, mischt mit einem Platindraht, der unten kreisförmig umgebogen und spritzt mit 5 ccm. derselben Säure ab; das Rohr wird mit einer Kapsel verschlossen, an der sich eine Röhre von 178 mm. Länge befindet und die etwa bis zur Hälfte in den Innenraum der grossen Platinröhre hinabreicht. Darauf bringt man den Apparat in ein Kaliglasrohr und dahinein soviel Salzsäure, dass sich das Platinrohr bis zur Hälfte in der Säure befindet. Das Glasrohr wird dann ausgezogen, die Luft durch

Einleiten von Kohlensäure verdrängt, um das Auflösen von Platin zu vermindern; bei Gegenwart von Luft wurden bis zu 5 % Platin gelöst, und dann die Röhre zugeschmolzen. Diese wurde nun in einen Bombenofen gelegt und 10 bis 12 Stunden auf 190 bis 210° erhitzt. Ungefähr 0,5 % Platin, die trotz der Kohlensäure-Atmosphäre gelöst waren, wurden mittelst Schwefelwasserstoff wieder gewonnen. Der Versuch wurde mit einem Feldspath gemacht und gelang völlig, was jedoch schon aus der weit einfacheren nnd billigeren Methode von Mitscherlich ersichtlich war, der dieselbe Temperatur nur 2 Stunden lang einwirken liess. Beide Versuche haben jedoch die Unannehmlichkeit, dass die Röhren den hohen Druck, der innerhalb derselben in Folge der hohen Temperatur herrscht, meistens nicht aushalten und daher explodieren.

Gestützt auf die Thatsache, dass im Laboratorium des Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger Eisenoxydulbestimmungen in Silikaten im Einschlussrohr bei 100° mit einem Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser stets die genauesten Resultate ergaben, so lag es nahe, zu versuchen, ob nicht auch andere Bestandteile als das Eisenoxydul durch die Schwefelsäure in Lösung gebracht werden. Dieser Versuch gelang in der That vollständig bei den Thonen. Weitere Versuche mit Schwefelsäure wurden nicht für vorteilhaft gehalten, da die Schwefelsäure mit Blei, Calcium, Baryum unlösliche, resp. schwerlösliche Verbindungen bildet, während die Chloride löslich sind.

Es wurden mir nun von Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger mehrere Gesteine gütigst zur Verfügung ge-

stellt, um zu untersuchen, ob und in wie weit die Silikate mit concentrierter Salzsäure mit 39,5 % Salzsäuregas bei 100 bis 120 ° aufgeschlossen würden. Eine höhere Temperatur anzuwenden, ist wohl kaum angebracht, da die Gefahr der Explosion zu nahe liegt und auch das Glas selbst bei hoher Temperatur angegriffen wird.

Zunächst wurde nun ein Basalt aus Kronberg quantitativ untersucht. Der Gang der Analyse sei hier kurz erwähnt.

Der Basalt wurde zunächst im Stahlmörser, dann im Achatmörser zerrieben, darauf gebeutelt und gemischt. Zur Wasserbestimmung wurde von dieser Substanz ca. 1,0 gr. in ein Porzellanschiffchen abgewogen und dieses in einem bajonettförmig gebogenen Rohre im Verbrennungsofen erhitzt. Aus der Gewichtszunahme des vorgelegten Chlor-Calciumrohres ergab sich ein Wassergehalt von 3,41 %.

Zur weiteren Untersuchung wurde der Basalt mit Kalium-Natriumkarbonat geschmolzen und die Schmelze in Wasser durch Erwärmen in einem mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckten Becherglas unter Hinzufügen von Salzsäure gelöst. Die Salzsäure wurde an einem Glasstabe, der durch die Durchbohrung ging, ohne Heben des Uhrglases, der Lösung zugefügt, um so einen Verlust der am Uhrglas sitzenden Tropfen zu vermeiden. Sodann wurde die Lösung in einer Porzellanschale eingedampft, mit Wasser befeuchtet und abermals eingedampft, dann 2 Stunden auf 130 ° im Trockenschrank erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure befeuchtet, unter Umrühren eine halbe

Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser verdünnt. Die abgeschiedene Kieselsäure wurde abfiltriert, gut ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sie betrug 42,89% Si O_2.

Das Filtrat wurde eingeengt und vorsichtig unter Erwärmen mit Ammoniak versetzt, bis ein rettigartiger Geruch bemerkbar wurde. Der Niederschlag von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure wurde ausgewaschen, und im Platintiegel nach dem Trocknen mit kohlensaurem Natrium geschmolzen. Beim Aufnehmen der Schmelze in Wasser geht die Phosphorsäure als Natriumsalz in Lösung, Eisen und Aluminium bleiben als Oxyde ungelöst; letztere werden abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sie betrugen zusammen 16,25% Al_2O_3 + Fe_2O_3. Dieser Glührückstand wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Zufügen von Wasser zur Schmelze in Lösung gebracht, das Eisenoxyd darin mit metallischem Zink reduziert und das gebildete Oxydul mit Kal. perm. titriert. Die verbrauchten Kubikcentimeter entsprachen 11,30 % Fe_2O_3. Dies Resultat von der Summe der Oxyde abgezogen giebt für das Aluminiumoxyd Al_2O_3 4,92%.

Das die Phosphorsäure enthaltende Filtrat wurde zunächst mit Molybdänflüssigkeit gefällt, dann abfiltriert und der Niederschlag mit Molybdänflüssigkeit und Wasser ausgewaschen. Nach Beendigung des Auswaschens wurde der Niederschlag direkt auf dem Filter in Ammoniak gelöst und das Filter mit Ammoniak ausgewaschen. Zu den Filtrat wurde Salzsäure hinzugefügt und dann die Phosphorsäure mit Magnesiagemisch als Phosphorsaureammoniak-Magnesia

gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde filtriert, mit Ammoniakwasser ausgewaschen, nach dem Trocknen geglüht und gewogen. Die gefundene pyrophosphorsaure Magnesia entsprach 8,95 % P_2O_5.

Das Filtrat von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure enthielt noch Kalk und Magnesia. Das Calcium wurde mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss gefällt, nachdem für Anwesenheit von Ammoniak und Chlorammonium gesorgt war. Nach zwölfstündigem Stehen in der Wärme wurde der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und in warmer Salzsäure wieder gelöst, da mit dem oxalsauren Kalk etwas oxalsaures Ammonium-Magnesium mit niedergerissen wird. Die Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, der Kalk nochmals mit oxal saurem Ammonium gefällt und der ausgewaschene und getrocknete Filterrückstand über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Es wurden 11,02% Calciumoxyd, CaO, gefunden.

Filtrat und Waschwasser vom Kalk wurden eingeengt, mit Ammoniak versetzt und durch überschüssiges phosphorsaures Natrium gefällt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats nach Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag im Porcellantiegel geglüht und gewogen. Es wurden 8,64% Magnesiumoxyd, MgO, nachgewiesen.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde das gepulverte Silikat im Platintiegel heftig geglüht, um es dadurch

leichter zersetzbar zu machen, sodann mehrere Male auf dem Sandbade bei gelinder Wärme unter häufigem Umrühren mit Flusssäure abgedampft und endlich ein Gemenge von gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser hinzugefügt, um die Basen in Sulfate zu verwandeln. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure wieder verdampft, nach dem Erkalten mit conc. Salzsäure eine Stunde erwärmt und dann Wasser hinzugefügt. Aus der klaren Lösung wurde die Schwefelsäure in der Siedehitze durch Chlorbaryum gefällt. Nach dem Erkalten wurde ohne zu filtrieren Ammoniak und kohlensaures Ammon im Ueberschuss hinzugefügt und zwölf Stunden bei Seite gestellt, wodurch Eisen, Aluminium, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure ausgefällt wurden. Nachdem auf weiteren Zusatz obiger Fällungsmittel kein neuer Niederschlag eintrat, wurde abfiltriert und ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer wurden in einer Platinschale abgedampft, durch Erhitzen im Trockenschrank die Ammonsalze verjagt und dann mit wenig Wasser und Oxalsäure abgeraucht, da oft Spuren Magnesia gelöst bleiben. Dann wurde wieder in Wasser gelöst, filtriert, ausgewaschen und abermals mit Oxalsäure abgeraucht. Nach schwachem Glühen wurden die Alkalikarbonate durch Salzsäure in Chloride verwandelt. Diese nach schwachem Glühen gewogen betrugen 10,17% Natriumchlorid und Kaliumchlorid, welches 5,97% $K_2O + Na_2O$ entspricht.

Zur Trennung von Kalium und Natrium wurden die Chloride in Wasser gelöst, mit der dreifachen Menge Platinchlorid versetzt und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde

mit einem Gemisch von 3 Teilen Alkohol und 1 Teil Aether ausgezogen, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Darauf wurde das Kaliumplatinchlorid im Filter eingewickelt, im Wasserstoffstrom geglüht und das gebildete Chlorkalium vom metallischen Platin durch Auswaschen getrennt. Das im Filter zurückgebliebene und gewogene Platin entsprach 2,54% K_2O Kaliumoxyd. Dies von der Gesammtsumme der Oxyde abgezogen gibt für das Natriumoxyd Na_2O = 3,43%.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz im grossen Platintiegel mit der achtfachen Menge einer Mischung von 1 Theil Soda und 2 Theilen Salpeter im Hempel'schen Glühofen geschmolzen, mit heissem Wasser ausgezogen, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, in der Siedehitze mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Derselbe enthält aber neben schwefelsaurem Baryt noch Baryum und Kaliumnitrit; er wurde deshalb nach dem Trocknen mit Soda geschmolzen, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Im Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure von neuem mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag wiederum gut ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die gefundene Menge schwefelsaurer Baryt entsprach 2,78 % Schwefel.

Zur Eisenoxydulbestimmung wurde ungefähr 1,0 Basalt mit 30,0 gr. einer Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Wasser in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glas eingeschlossen und gleichzeitig eine andere Röhre nur mit 30,0 gr. der Säure-

mischung beschickt, um zu sehen, ob und wieviel Eisenoxydul aus dem Glase gelöst wurde. Beide Röhren wurden in einem cylinderförmigen kupfernen Wasserbade 18 Stunden auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten geöffnet, der Inhalt mit aufgekochtem Wasser ausgespült und mit demselben Wasser verdünnt. Mit Kaliumperm. titriert ergab sich, dass im Rohre ohne Substanz 0,00045 Eisenoxydul = 0,001 % Fe O in Lösung gegangen war, eine so geringe Menge, die das Resultat nicht beeinflussen kann. Im andern Rohr mit Substanz wurden 6,54 % Fe O nachgewiesen.

Die Gesammtanalyse ergab demnach folgende Resultate:

Wasser H_2O	=	3,41 %
Kieselsäure SiO_2	=	42,89 %
Kalciumoxyd Ca O	=	11,02 %
Eisenoxydul Fe O	=	6,54 %
Eisenoxyd Fe_2O_3	=	4,05 %
Aluminiumoxyd Al_2O_3	=	4,92 %
Magnesiumoxyd Mg O	=	8,64 %
Phosphorsäureanhydrid P_2O_5	=	8,95 %
Schwefel S	=	2,78 %
Kaliumoxyd K_2O	=	2,54 %
Natriumoxyd Na_2O	=	3,43 %
	Summa:	99,17 %

Nachdem noch einige Controllanalysen ausgeführt waren, wurde nun zunächst ca. 1,0 Gr. Basalt in schwerschmelzbarem Rohr mit 30 ccm. 39,5 procentiger Salzsäure eingeschlossen und 18 Stunden im

Wasserbade auf 100°, sodann noch 6 Stunden im Oelbade auf 120° erhitzt. Die Röhren, die zu diesen, wie zu den anderen Versuchen verwendet wurden, waren ca. 35 cm. lang und hatten einen Durchmesser von 15 bis 20 mm. Nach dem Erkalten wurde zunächst die oberste kleinste Spitze durch Feilen abgesprengt, sodann durch die entstandene Öffnung der andere Teil mittelst der Spritzflasche sorgfältig gereinigt und nun ein grösseres Stück abgesprengt. Es wurde zu diesem Zweck ein Feilstrich gezogen, derselbe über der Flamme erhitzt und dann mit der kalten Feile oder einem nassen Glasstab abgesprengt. Darauf wurde der Inhalt der Röhre in ein Becherglas gespült und nun das untere Ende der Röhre ebenfalls abgesprengt, indem die geöffnete Seite stets über das Becherglas oder eine Porcellanschale gehalten wurde. Es konnte nun die Röhre bequem ausgespült werden und mit einem Glasstab, an dessen Ende sich eine Gummikappe oder Fahne befand, gereinigt werden, eine Federfahne erwies sich als ungeeignet, da an den scharfen Glaskanten leicht Teile von der Federfahne abgeschält wurden. Die Flüssigkeit wurde eventuell noch mit Wasser verdünnt und zur Lösung der beim Erkalten ausgeschiedenen Salze auf dem Sandbade erwärmt. Nach dem Absitzen wurde abfiltriert und der Niederschlag anfangs mit verdünnter Salzsäure, dann mit warmem Wasser ausgewaschen. Bei verschiedenen Substanzen, Leucit, Sanidin, Feldspath u. s. w. mussten doppelte Filter verwendet werden, auch durfte das Auswaschen nicht mit der Spritzflasche geschehen, da die Substanz leicht mit durch das Filter gerissen wurde. Nach dem Trocknen wurde der Rückstand nebst Filter

geglüht, mit Wasser befeuchtet und dann wiederholt mit Flusssäure abgedampft. Wäre die Aufschliessung eine vollständige, so müsste der Rückstand aus reiner Kieselsäure bestehen und nach dem Abdampfen mit Flusssäure höchstens ein nicht wägbarer Rückstand zurückbleiben, er betrug jedoch noch 3,07 %. Dieser mit kohlensaurem Natrium geschmolzen bestand hauptsächlich aus Eisen und Aluminium, ferner aus Spuren Kalk, Magnesia und Phosphorsäure.

Um nun zu sehen, wie weit andere Silikate durch die 39,5 procentige Salzsäure aufgeschlossen würden, wurde von folgenden Substanzen ca. 1,0 gr. mit 20 ccm. 39,5 procentiger Salzsäure im Rohr eingeschlossen und 12 Stunden im Wasserbad stehend bis 100 ° erhitzt. Sämmtliche Substanzen wurden vorher gebeutelt, sodann in derselben Weise weiter behandelt, wie soeben beim Basalt angegeben. Es ergaben sich folgende Resultate:

Substanz.	Rückstand im Rohr ausgewaschen und geglüht.	Rückstand nach der Behandlung mit H Fl.	Rückstand mit Soda geschmolzen bestand aus:
Basalt. Kronberg.	85,37 %	34,40 %	Fe, Al, Ca, Mg. H_3PO_4 Alkalien.
Glimmer. Aschaffenburg Bayern.	62,50 %	19,67 %	Fe, Al. Spuren Mg. Alkalien.
Lava. Vesuv.	—	5,37 %	Fe, Al.

Substanz.	Rückstand im Rohr ausgewaschen und geglüht.	Rückstand nach der Behandlung mit Flusssäure.	Rückstand mit Soda geschmolzen bestand aus:
Sanidin im Trachyt. Drachenfels Siebengebirge.	90,13 %	33,01 %	Fe, Al, Ca, Alkalien.
Melaphyr. Ilmenau Thüringen. Tryas.	40,41 %	6,49 %	Fe, Mg, Ca, Al. Spuren Alkalien.
Leucitgestein. (Lava.) Rieten am Laacher See.	62,71 %	16,05 %	Fe, Mg, Al. Alkalien.
Granit.	91,88 %	17,09 %	Fe, Mg, Ca, viel Al, Alkalien.
Kieselschiefer. Frankenberg Sachsen.	87,61 %	13,08 %	viel Al, Alkalien.

In dem mit Soda geschmolzenen Rückstand der Lava wurde das Eisen mit Natr. thiosulf. und Jod titriert und das Ergebnis 4,81% Eisenoxyd vom Rückstand abgezogen, so dass dann noch ein Rückstand von 0,56% blieb, welcher vorwiegend aus Aluminium bestand neben einer Spur Kalk.

Mit Ausnahme bei der Lava war die Temperatur nicht genügend zur Aufschliessung. Es wurde deshalb Basalt im Oelbade auf 120° erhitzt, und um gleichzeitig festzustellen in wie weit die Zersetzung in einer bestimmten Zeit gelingt, wurden drei Röhren mit je ca. 1,0 gr Basalt und 15 ccm 39,5 prozentiger Salzsäure gefüllt und zwar die erste Röhre 6 Stunden, die

zweite 12 Stunden und die dritte 18 Stunden im Oelbade stehend auf 120° erhitzt. Das Resultat war folgendes:

Rohr.	Rückstand im Rohr, ausgewaschen und geglüht.	Rückstand nach dem Behandeln mit Flusssäure.	Rückstand mit Soda geschmolzen bestand aus:
I.	47,02 %	5,55 %	Fe, Al, Ca, Mg, $H_3 PO_4$.
II.	46,14 %	4,07 %	Fe, Al, Spuren Ca und Mg.
III.	45,39 %	3,08 %	Fe, Al, Spuren Ca und Mg.

Es wurde also in den ersten 6 Stunden der grösste Teil des Silikats aufgeschlossen, während die Zunahme der Zersetzung bei weiterem Erhitzen von je 6 zu 6 Stunden ca. 1 % betrug und hauptsächlich Kalk und Magnesia noch in Lösung gebracht wurden. Phosphorsäure konnte in den letzten beiden Aufschlüssen nicht mehr nachgewiesen werden. Vergleicht man nun diese Resultate mit dem bei 100° erzielten des Basalt, so zeigt sich, dass die Temperaturerhöhung die Zersetzung um ein ganz bedeutendes gefördert hat.

Bei allen diesen Versuchen setzte sich das Silikat am unteren Ende der Röhre ab und man war gezwungen durch häufiges und starkes Umschütteln das Silikat mit der Säure in Berührung zu bringen. Da nun dies zumal bei dem Oelbade sehr lästig und unangenehm war, so wurden die nächsten Versuche in einer Wanne ausgeführt, in der die Röhren liegen konnten. Es wurde dadurch einerseits der Säure eine

grössere Oberfläche zur Zersetzung geboten, andererseits wurde der Druck innerhalb der Röhren gleichmässig auf die Wandungen verteilt und so die Gefahr der Explosion bedeutend vermindert.

Zu diesen Versuchen wurden noch einige neue Substanzen verwendet, die gewissermassen die Repräsentanten der einzelnen Gruppen bilden und zwar wurde der erste Versuch wieder im Wasserbade bei 100° ausgeführt, indem die Röhren 12 Stunden liegend darin erwärmt wurden.

Nachstehend das Ergebnis.

Substanz	Rückstand im Rohr ausgewaschen und geglüht.	Rückstand nach der Behandlung mit Flusssäure.	Rückstand mit Soda geschmolzen bestand aus:
Glimmer II. Aschaffenburg.	65,68 %	19,53 %	Fe, Al, Alkalien.
Natron-Feldspath von der Troth bei Bodenmais.	92,98 %	44,61 %	Fe, Al, Alkalien.
Leucit II. Vesuv (ohne Gestein).	53,69 %	1,83 %	Fe, Al.
Augit.	78,98 %	36,66 %	Fe, Al, Ca, Alkalien.

Wenn der Erfolg auch kein grosser zu nennen war, so zeigte doch der Versuch, dass die Zersetzung auf diese Weise besser von statten ging.

Es wurde nunmehr wieder zum Oelbad geschritten und wurden folgende Silikate 6 Stunden mit 20 ccm 39,5 prozentiger Salzsäure auf 120° erhitzt, wodurch folgendes Resultat erzielt wurde.

Substanz	Rückstand im Rohr ausgewaschen und geglüht.	Rückstand nach der Behandlung mit Flusssäure.	Rückstand mit Soda geschmolzen bestand aus:
Augit.	54,30 %	5,21 %	Fe, Al.
Leucit II.	54,93 %	1,40 %	Fe, Al.
Glimmer II.	44,54 %	0,70 %	Fe, Al.
Natron-Feldspath.	96,98 %	42,86 %	Fe, Al, Alkalien.

Mit Ausnahme des Feldspaths waren alle übrigen Silikate aufgeschlossen, denn der Rückstand war frei von Alkalien und bestand nur aus Eisen und Aluminium, welche sich als basische Salze abgeschieden hatten.

Es wurde nun noch versucht, ob der Feldspath und einige andere Gesteine, die bei den Versuchen im Wasserbade fast gar nicht zersetzt wurden, durch zwölfstündiges Erhitzen auf 120° aufgeschlossen wurden, ferner wurden noch Basalt und Augit dem Versuch angeschlossen.

Folgende Tabelle zeigt das Ergebnis.

Substanz	Rückstand im Rohr ausgewaschen und geglüht.	Rückstand nach der Behandlung mit Flusssäure.	Rückstand mit Soda geschmolzen bestand aus:
Natron-Feldspath.	93,78 %	26,12 %	Fe, Al, Alkalien.
Sanidin.	90,45 %	15,18 %	Fe, Al, Ca, Alkalien.
Granit.	91,80 %	15,24 %	Fe, Al, Ca, Alkalien.
Augit.	51,02 %	3,59 %	Fe, Al.
Basalt.	45,96 %	2,82 %	Fe, Al.

Dieser Versuch ergab nicht das gewünschte Resultat, denn der Feldspath, wie Sanidin und Granit wurden nicht völlig zersetzt. Beim Augit und Basalt war die Zersetzung vollständig und der aus Eisen und Aluminium bestehende Rückstand gering, beim Basalt sogar geringer, als er bei achtzehnstündigem Erhitzen war, woraus ersichtlich ist, dass das Legen der Röhren im Oelbad dem Stehen vorzuziehen ist.

Das Resultat dieser Experimentalstudien darf dahin zusammengefasst werden, dass die Einwirkung von conc. Salzsäure (39,5%) im zugeschmolzenen Rohre bei 120° C. im Stande ist, die Zerlegung von Silikaten zum Zwecke der quantitativen Analyse zu bewirken, wobei eine vollständige Abscheidung von Kieselsäure erfolgt, nur Eisen und Aluminium in geringen Mengen und in Form basischer krystallinisch gewordener Salze

ungelöst bleiben. Diese Rückstände wurden nach Behandeln mit Flusssäure leicht in Salzsäure löslich.

Die Anwendung dieser Aufschliessungsmethode mit 39,5 procentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr ist daher unbedingt mit Erfolg anzuwenden bei der quantitativen Analyse von Augit und analog constituierten Mineralien, ebenso der Hornblenden, Leucite, Glimmer und der Augit- und Hornblendengesteine.

Auch in jenen Fällen, bei den Feldspathgesteinen, Granit, Porphyr, Gneis, Schiefergesteinen u. s. w., bei welchen die vollständige Aufschliessung nicht möglich ist, erleichtert die Einwirkung von Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre die analytische Arbeit, indem die hierbei erhaltenen Rückstände sich mit wenig Flusssäure in kürzester Zeit aufschliessen und lösen lassen.

Die Bestandteile der Glasröhren beeinträchtigen die Analysenresultate, wie der Versuch mit Schwefelsäure zeigte, kaum; auch kann ja ein solcher Fehler durch Prüfung und Analysierung der Glasmasse nach Einwirkung der Säure leicht corrigiert werden.

Es folgen noch nachstehend eine Reihe von Kalkspäthen und verwandten Mineralien, welche aus verschiedenen Fundorten stammend, teils den Sedimentärformationen, teils den älteren Formationen angehörig, mir von Herrn Professor Dr. v. Sonoburger gütigst überlassen wurden.

Der Gang der Analyse war folgender:

Die Kohlensäure wurde mittelst des Bunsen'schen Kohlensäureapparates durch Gewichtsverlust bestimmt. Vor Ausführung der Analyse wurde der gefüllte Apparat einen halben Tag im Wägezimmer bei Seite gestellt,

dann gewogen. Ebenso lange wurde der Apparat nach Entfernung der Kohlensäure mittelst Salzsäure vor dem Wägen im Wägezimmer stehen lassen. Die Differenz beider Wägungen gab die entwichene Kohlensäure an.

Zur Bestimmung der Basen wurde eine neue Menge Substanz in Salzsäure gelöst, die Lösung mit rauchender Salpetersäure oxydiert und vom Ungelösten abfiltriert. Diese wurde ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die erhaltene Menge wurde von der angewendeten Substanz abgezogen und das Resultat bei Berechnung der übrigen Substanzen als angewendete Substanz betrachtet.

Im Filtrat wurde unter Erwärmen durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak, bis ein rettigartiger Geruch auftrat, Eisen und Aluminium als Hydroxyde gefällt, geglüht und gewogen.

Bei Gegenwart von Mangan wurde die Lösung mit essigsaurem Natrium versetzt und das Mangan als Mangansuperoxyd mit Bromwasser unter gleichzeitigem Erwärmen auf 40 — 50 ° C. gefällt. Bei der Fällung jedoch wurde etwas Eisen mit niedergerissen und musste daher das Eisen mit dem Mangan zusammen bestimmt werden.

Kalk und Magnesia wurden in derselben Weise im Filtrat von Eisen und Aluminium bestimmt, wie dies beim Basalt schon angegeben ist.

Auf Strontian wurde mittelst des Spektralapparates geprüft. Sämmtliche Kalkspäthe zeigten sich frei von Strontian.

Hier nun die Resultate der Analysen:

I. Kalkspath von Burgpreppach.

CO_2	= 43,93 %
Ca O	= 33,17 %
Mg O	= 18,12 %
Fe O	= 1,00 %
Unlösliches in H Cl	= 3,42 %
Summa	= 99,64 %

Ca O braucht	CO_2	=	26,06 %
Mg O	„	„	= 16,63 %
Fe O	„	„	= 0,61 %
	CO_2	=	43,30 %

$CaCO_3$	= 59,23 %
$MgCO_3$	= 34,75 %
$FeCO_3$	= 1,61 %
Carbonate	= 95,59 %

Die Carbonate auf 100 berechnet =

$CaCO_3$	= 61,96 %
$MgCO_3$	= 36,35 %
$FeCO_3$	= 1,68 %
Summa	= 99,99 %

Atomistisches Verhältnis.

$$\left.\begin{array}{l} CaCO_3 = 0{,}6196 \\ MgCO_3 = 0{,}4327 \\ FeCO_3 = 0{,}0144 \end{array}\right\} = Fe : Mg : Ca = 1 : 43 : 61$$

II. Strontianocalcit von Naurod.

CO_2	=	44,44 %
Ca O	=	53,36 %
Mg O	=	1,14 %
Fe O	=	1,37 %
Unlösliches in H Cl	=	0,07 %
MnO nicht wägbar.		—
Summa	=	100,38 %

Ca O	braucht	CO_2	=	41,92 %
Mg O	„	„	=	1,25 %
Fe O	„	„	=	0,83 %
		CO_2	=	44,00 %

Ca CO_3	=	95,28 %
Mg CO_3	=	2,39 %
Fe CO_3	=	2,20 %
Carbonate	=	99,87 %

Die Carbonate auf 100 berechnet =

Ca CO_3	=	95,40 %
Mg CO_3	=	2,39 %
Fe CO_3	=	2,20 %
Summa	=	99,99 %

Atomistisches Verhältniss.

Ca CO_3	=	0,9540
Mg CO_3	=	0,0280
Fe CO_3	=	0,0189

= Fe : Mg : Ca = 1 : 2 : 95

Frei von Strontian.

III. Kalkspath von Nidda in Oberhessen.

CO_2	= 43,86 %
Ca O	= 54,28 %
Mg O	= 1,11 %
Fe_2O_3 / Al_2O_3	= 0,22 %
Unlösliches in H Cl	= 0,41 %
Summa	= 99,84 %

Ca O braucht	CO_2	= 42,64 %
Mg O „	„	= 1,22 %
	CO_2	= 43,86 %

$CaCO_3$	= 96,92 %
$MgCO_3$	= 2,33 %
Carbonate	= 99,25 %

Die Carbonate auf 100 berechnet =

$CaCO_3$	= 97,65 %
$MgCO_3$	= 2,34 %
Summa	= 99,99 %

Atomistisches Verhältnis.

$CaCO_3$	= 0,9765	= Mg : Ca = 1 : 48.
$MgCO_3$	= 0,0278	

IV. Kalkspath von Steben im Frankenwald.

CO_2	= 43,48 %
Ca O	= 54,06 %
Mg O	= 1,03 %
Fe_2O_3 / Al_2O_3	= 1,10 %
Unlösliches in H Cl	= 0,15 %
ZnO nicht wägbar.	—
Summa	= 99,82 %

Ca O braucht	CO_2	= 42,44 %
Mg O „	„	= 1,13 %
	CO_2	= 43,57 %

$CaCO_3$	= 96,50 %
$MgCO_3$	= 2,16 %
Carbonate	= 98,66 %

Die Carbonate auf 100 berechnet =

$CaCO_3$	= 97,81 %
$MgCO_3$	= 2,18 %
Summa	= 99,99 %

Atomistisches Verhältnis.

$$\left.\begin{array}{l} CaCO_3 = 0{,}9781 \\ MgCO_3 = 0{,}0259 \end{array}\right\} = Mg : Ca = 1 : 48{,}5.$$

V. Kalkspath von Würzburg.

CO_2	= 45,06 %
Ca O	= 38,52 %
Mg O	= 12,55 %
Fe O, Mn O	= 3,26 %
Unlösliches in HCl.	= 0,44 %
Summa	= 99,83 %

Ca O braucht	CO_2	= 30,26 %
Mg O „	„	= 13,80 %
	CO_2	= 44,06 %

$CaCO_3$	= 68,78 %
$MgCO_3$	= 26,35 %
Carbonate	= 95,13 %

Die Carbonate auf 100 berechnet.

$CaCO_3$	= 72,30 %
$MgCO_3$	= 27,69 %
Summa	= 99,99 %

Atomistisches Verhältnis.

$CaCO_3 = 0{,}7230$
$MgCO_3 = 0{,}3296$ } = Mg : Ca = 1 : 2,3.

VI. Manganspath von Hultelheim.

CO_2	= 46,05 %
Ca O	= 31,82 %
Mg O	= 16,27 %
Mn O, Fe O	= 5,12 %
Unlösliches in H Cl.	= 0,15 %
Summa	= 99,41 %

Ca O braucht CO_2	= 25,00 %
Mg O „ „	= 17.89 %
Fe O, Mn O brauchen CO_2	= 3,15 %
CO_2	= 46,04 %

$CaCO_3$	= 56,82 %
$MgCO_3$	= 34,16 %
$FeCO_3$, $MnCO_3$	= 8,27 %
Carbonate	= 99,25 %

Die Carbonate auf 100 berechnet.

$$\begin{aligned} Ca\,CO_3 &= 57{,}25\ \% \\ Mg\,CO_3 &= 34{,}41\ \% \\ \left.\begin{matrix} Fe\,CO_3 \\ Mn\,CO_3 \end{matrix}\right\} &= 8{,}33\ \% \\ \text{Summa} &= 99{,}99\ \% \end{aligned}$$

Atomistisches Verhältnis.

$$\left.\begin{matrix} Ca\,CO_3 = 0{,}5725 \\ Mg\,CO_3 = 0{,}0496 \\ \left.\begin{matrix} Mn\,CO_3 \\ Fe\,CO_3 \end{matrix}\right\} = 0{,}0360 \end{matrix}\right\} = Mn + Fe : Mg : Ca = 1 : 1{,}3 : 19.$$

Zum Schlusse ist es mir eine ehrenvolle Pflicht, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger für die Anregung zu dieser Arbeit und gütige Unterstützung bei derselben meinen ergebensten Dank auszudrücken.